

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 991 303 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

05.04.2000 Patentblatt 2000/14

(51) Int. Cl.⁷: H05B 33/00, H05B 33/26,

C08G 61/12, C08G 61/02,

H01B 1/12, H05B 33/14

(21) Anmeldenummer: 99116791.7

(22) Anmeldetag: 31.08.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU

MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 12.09.1998 DE 19841803

(71) Anmelder:

Bayer Aktiengesellschaft
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:

• Jonas, Friedrich, Dr.

52066 Aachen (DE)

• Wehrmann, Rolf, Dr.

47800 Krefeld (DE)

• Elschner, Andreas, Dr.

45479 Mülheim (DE)

• Heuer, Helmut-Werner, Dr.

47829 Krefeld (DE)

(54) Hilfsschichten für elektrolumineszierende Anordnungen

(57) Elektrolumineszierende Anordnung, die als lochinjizierende Schicht einen polymeren organischen Leiter enthält, der entweder aus Lösung aufgebracht worden ist oder aus einer Dispersion aufgebracht worden ist, in der die Teilchen eine Größe unterhalb von 1 μm , aufweisen.

EP 0 991 303 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft elektrolumineszierende Anordnungen, die leitfähige Polymere als Hilfsschichten enthalten.

5 [0002] Eine elektrolumineszierende (EL) Anordnung ist dadurch charakterisiert, daß sie unter Anlegung einer elektrischen Spannung unter Stromfluß Licht aussendet. Derartige Anordnungen sind unter der Bezeichnung "Leuchtdioden" (LEDs = light emitting diodes) seit langem in der Technik bekannt. Die Emission von Licht kommt dadurch zustande, daß positive Ladungen ("Löcher", holes) und negative Ladungen ("Elektronen", lectrons) unter Aussendung von Licht kombinieren.

10 [0003] Die in der Technik gebräuchlichen LEDs bestehen zum überwiegenden Teil aus anorganischen Halbleitermaterialien. Seit einigen Jahren sind jedoch EL-Anordnungen bekannt, deren wesentliche Bestandteile organische Materialien sind.

[0004] Diese organischen EL-Anordnungen enthalten in der Regel eine oder mehrere Schichten aus organischen Ladungstransportverbindungen.

15 [0005] Der prinzipielle Schichtaufbau ist wie folgt. Die Zahlen 1 bis 10 bedeuten dabei:

- 1 Träger, Substrat
- 2 Basiselektrode
- 3 Löcher-injizierende Schicht
- 20 4 Löcher-transportierende Schicht
- 5 Emitter-Schicht
- 6 Elektronen-transportierende Schicht
- 7 Elektronen-injizierende Schicht
- 8 Topelektrode
- 25 9 Kontakte
- 10 Umhüllung, Verkapselung

[0006] Dieser Aufbau stellt den allgemeinsten Fall dar und kann vereinfacht werden, indem einzelne Schichten weggelassen werden, wobei eine der verbleibenden Schichten mehrere Aufgaben übernehmen. Im einfachsten Fall besteht eine EL-Anordnung aus zwei Elektroden, zwischen denen sich eine organische Schicht befindet, die alle Funktionen, inklusive der der Emission von Licht erfüllt. Derartige Systeme sind beispielsweise in der Patentanmeldung WO-A 90/13148 auf der Basis von Poly[p-phenylenvinylen] beschrieben.

30 [0007] Bei der Herstellung von großflächigen, elektrolumineszierenden Anzeigeelementen muß mindestens eine der stromzuführenden Elektroden 2 oder 8 aus einem transparenten und leitfähigem Material bestehen.

35 [0008] Als Substrat 1 sind transparente Träger wie Glas oder Folien aus Kunststoff wie Polyester, beispielsweise Polyethylenterephthalat oder Polyethylenphthalat, Polycarbonat, Polyacrylat, Polysulfon, Polyimid geeignet.

[0009] Als transparente und leitfähige Materialien sind geeignet:

40 a) Metalloxide, beispielsweise Indium-Zinn-Oxid (ITO), Zinnoxid (NESA);
 b) semi-transparente Metallfilme, beispielsweise Au, Pt, Ag, Cu etc.,

[0010] Geeignete Emitterschichten 5 sind in DE-A 196 27 071 beschrieben. Es hat sich aber in der Praxis gezeigt, daß zur Erhöhung der Leuchtdichte elektronen- bzw. lochinjizierende Schichten (3,4 und/oder 6,7) in die elektrolumineszierenden Aufbauten eingebaut werden müssen. Aus der EP-A 686 662 ist bekannt spezielle Mischungen aus leitfähigen organischen polymeren Leitern wie 3,4-Polyethylenoxythiophen und Polyhydroxyverbindungen oder Lactamen als Elektrode 1 in ELP-Aufbauten einzusetzen. Es hat sich aber in der Praxis gezeigt, daß diese Elektroden besonders für großflächige Anzeigen eine nicht ausreichende Leitfähigkeit aufweisen.

45 [0011] Aus der DE-A 196 27 071 ist bekannt, polymere organische Leiter beispielsweise 3,4-Polyethylenoxythiophen als lochinjizierende Schichten einzusetzen. Hierdurch kann die Leuchtstärke der elektrolumineszierenden Anzeigen gegenüber Aufbauten ohne den Einsatz polymerer organischer Zwischenschichten deutlich gesteigert werden. Die Lebensdauer dieser Anzeigen ist aber für praktische Anwendungen immer noch nicht ausreichend.

50 [0012] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, die Lebensdauer von ELP-Aufbauten auf Basis organischer Materialien zu erhöhen.

[0013] Überraschenderweise wurde jetzt gefunden, daß durch Einsatz einer Lösung oder Dispersion von polymeren organischen Leitern mit einer sehr kleinen Partikelgröße und im Falle der Verwendung von leitfähigen Polymeren der Formel I einem speziellen Verhältnis der leitfähigen polymeren Polykationen zu nichtleitfähigen Gegenionen bzw. nicht ionischen Bindemitteln die Lebensdauer der elektrolumineszierenden Anzeigen deutlich gesteigert werden kann. Außerdem hat es sich gezeigt, daß auf diese Weise die Häufigkeit von Kurzschlägen zwischen den beiden leitfähigen

Elektroden 2 und 8 deutlich gesenkt werden kann.

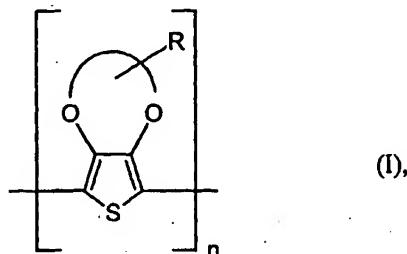
[0014] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine elektrolumineszierende Anordnung, die als lochinjizierende Schicht einen polymeren organischen Leiter enthält der entweder aus Lösung aufgebracht worden ist oder aus einer Dispersion aufgebracht worden ist, in der die Teilchen auch im gegebenenfalls gequollenem Zustand eine Größe unterhalb von 1 μm , vorzugsweise unterhalb von 0,5 μm , insbesondere unterhalb von 0,25 μm , aufweisen.

[0015] Geeignete polymere organische Leiter sind gegebenenfalls substituierte Polyfurane, Polypyrrole, Polyaniline oder Polythiophene. Diese sind beispielsweise in der EP-A 2 257 573 (Polyalkoxythiophene), WO-A 90/04256 (Polyaniline), EP-A 0 589 529 (Polypyrrol), DE-A 22 62 743 (Oligoaniline) beschrieben. Besonders geeignete polymere organische Leiter sind neutrale oder kationische, lösliche bzw. unlösliche Alkylendioxythiophene der Formel I

10

15

20



in der

25

n für eine ganze Zahl von 5 bis 100 und

R für H, einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen, $-\text{CH}_2\text{OH}$ oder einen Arylrest mit 6 - 14 C-Atomen

30

steht.

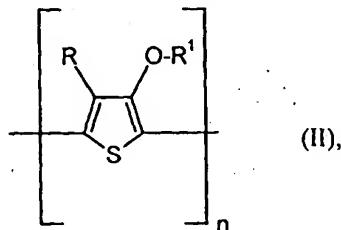
[0016] Beispiele für besonders geeignete Alkylendioxythiophene sind in EP-A 440 957 und DE-A 42 11 459 beschrieben.

35

[0017] Ebenfalls besonders geeignet sind neutrale oder kationische lösliche oder unlösliche Polythiophene der allgemeinen Formel II

40

45



in der

50

n für eine ganze Zahl von 5 bis 100,

R für H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen,

55

R' für $-(\text{CH}_2)_m\text{SO}_3\text{M}$ mit M=Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4 , H und

m für eine ganze Zahl von 1 bis 12

steht.

- [0018] Die Herstellung dieser Polythiophene ist in der WO-A 98/03499 beschrieben.
- [0019] Die Polythiophene der Formeln I und II können allein oder als Mischung eingesetzt werden.
- 5 [0020] Besonders bevorzugt sind leitfähige Polymere der Formel I in Kombination mit Polyanionen, wie beispielsweise in EP-A 440 957 beschrieben. Besonders geeignete Lösungen oder Dispersionen von leitfähigen Polymeren werden erhalten, wenn, bezogen auf ein Gewichtsteil Polyanion, weniger als 0,4, insbesondere weniger als 0,3 Gewichtsteile des leitfähigen Polymers der Formel I zugegen sind.
- 10 [0021] Dieses Verhältnis von leitfähigem Polymer zu Polyanion kann direkt bei der Herstellung eingestellt werden. Es hat sich aber gezeigt, daß es auch möglich ist, von einer Lösung oder Dispersion mit einem höheren Anteil an leitfähigem Polymer auszugehen und erst anschließend das erfundungsgemäße Verhältnis von leitfähigem Polymer zu Polyanion durch Zugabe von Salzen der Polyanionen oder freien Säuren der Polyanionen einzustellen.
- 15 [0022] Diese bevorzugt einzusetzenden Lösungen oder Dispersionen haben außerdem den Vorteil, daß die Leitfähigkeit der Schicht im Vergleich zu einer Lösung oder Dispersion mit einem Polythiophen der Formel I zu Polyanion-Verhältnis von 0,4 zu 1 reduziert wird. Hierdurch wird der sogenannte Cross Talk (Braun in Synth. Metals, 92 (1998) 107-113) in elektrolumineszierenden Matrixdisplays reduziert. Bevorzugt werden daher Lösungen oder Dispersionen eingesetzt, die zu Schichten mit einem Oberflächenwiderstand von $>10^5 \Omega/\square$ bei einer Trockenfilmdicke von 75 nm führen bzw. Schichten mit einer Leitfähigkeit $<2 \text{ S/cm}$.
- 20 [0023] Die Herstellung der erfundungsgemäßen elektrolumineszierenden Anordnung erfolgt nach grundsätzlich bekannten Technologien. Zur Herstellung der Zwischenschichten 3 wird bei den erfundungsgemäßen Systemen eine Lösung oder Dispersion des Polythiophens auf der Basiselektrode als Film verteilt. Als Lösungsmittel werden bevorzugt Wasser bzw. Wasser/Alkohol-Gemische verwendet. Geeignete Alkohole sind beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol. Die Verwendung dieser Lösungsmittel hat den Vorteil, daß dann weitere Schichten aus organischen Lösungsmitteln, wie aromatischen oder aliphatischen Kohlenwasserstoffgemischen aufgebracht werden können, ohne daß die Schicht 3 angegriffen wird.
- 25 [0024] Vorzugsweise werden die Lösungen oder Dispersionen der polymeren organischen Leiter vor der Beschichtung durch einen Filter, beispielsweise einen Membranfilter der Fa. Millipore, mit einer Porengröße von $<1 \mu\text{m}$ filtriert. Bevorzugt werden Filter $<0,5 \mu\text{m}$ verwendet. Besonders bevorzugt werden Filter $<0,25 \mu\text{m}$ verwendet.
- 30 [0025] Den Lösungen oder Dispersionen der polymeren organischen Leiter können außerdem organische, polymere Bindemittel und/oder organische, niedermolekulare Vernetzungsmittel zugesetzt werden. Entsprechende Bindemittel sind beispielsweise in der EP-A 564 911 beschrieben.
- [0026] Bevorzugt werden Lösungen oder Dispersionen der polymeren organischen Leiter verwendet, die weniger als 10 ppm Metallionen und/oder weniger als 10 ppm Anionen anorganischer Säuren enthalten. Besonders bevorzugt werden Lösungen oder Dispersionen der polymeren organischen Leiter verwendet, die weniger als 1 ppm Metallionen und/oder weniger als 1 ppm Anionen anorganischer Säuren enthalten.
- 35 [0027] Die Lösung oder Dispersion des polymeren organischen Leiters wird durch Techniken wie Spincoaten, Casting, Rakeln, Drucken, Vorhanggießen auf dem Substrat gleichmäßig verteilt. Anschließend werden die Schichten bei Raumtemperatur oder Temperaturen bis 300°C, bevorzugt bis 200°C, getrocknet.
- [0028] Die Lösung oder Dispersion kann bevorzugt durch Druck-Techniken wie Ink-Jet auch strukturiert aufgebracht werden. Diese Technik ist für wasserlösliche Polythiophene, beispielsweise in Science, Vol. 279, (1998), beschrieben.
- 40 [0029] Es hat sich gezeigt, daß bei Verwendung von vollflächig mit Indium-Zirnoxid beschichteten Trägern, auf die die leitfähige Polymerschicht strukturiert aufgebracht wurde, die anschließend ebenfalls vollflächig aufgetragene Emitterschicht nur an den Stellen Licht emittiert, die mit leitfähigem Polymer beschichtet sind. Nach diesem Verfahren ist es auf einfache Weise ohne Strukturierung der leitfähigen Basiselektrode möglich, strukturierte Elektrolumineszenzanzeigen herzustellen.
- 45 [0030] Die Dicke der erfundungsgemäßen Zwischenschicht 3 beträgt etwa 3 bis 500 nm, vorzugsweise 10 bis 200 nm.
- [0031] Auf die erfundungsgemäß hergestellte Zwischenschicht 3 werden anschließend die weiteren Schichten durch Abscheiden aus Lösung oder durch Aufdampfen aufgebracht. Bevorzugt werden hierbei als Emitterschicht 5 Polyparaphenylenvinylenderivate oder Aluminiumkomplexe wie Aluminiumchinolat verwendet. Bei Einsatz von Polyparaphenylenvinylenderivaten kann die zusätzliche lochinjizierende Schicht 4 vorzugsweise entfallen.
- 50 [0032] Die erfundungsgemäß hergestellten Elektrolumineszenzanzeigen zeichnen sich durch hohe Lebensdauer, Leuchtstärke und niedrige Einsatzspannungen aus.

BeispieleVergleichsbeispiel:

5 Filtrations Versuch von Baytron® P (3,4-Polyethylendioxythiophen/Polystyrolsulfonat-Dispersion, PEDT/PSS 1:2,5 (Bayer AG)

[0033] Die Baytron® P-Dispersion konnte nicht durch einen 0,45 µm Membran-Filter der Fa. Millipore filtriert werden. Die Dispersion wurde deshalb ohne Filtration zur Herstellung elektrolumineszierender Anzeigen eingesetzt.

10

Beispiel 1

Herstellung der 3,4-Polyethylendioxythiophen/Polystyrolsulfonat-Dispersion, PEDT/PSS 1:4

15 [0034] 20 g freie Polystyrolsulfonsäure (Mn ca. 40.000), 13,4 g Kaliumperoxodisulfat und 50 mg Eisen(III)-sulfat werden unter Rühren in 2000 ml Wasser vorgelegt. Unter Rühren werden 5,0 g 3,4-Ethylendioxythiophen zugegeben. Die Dispersion wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 100 g Anionenaustauscher Lewatit® MP 62 (Bayer AG) und 100 g Kationenaustauscher Lewatit® S 100 (Bayer AG), beide wasserfeucht, zugegeben und 8 Stunden gerührt.

20 [0035] Die Ionenaustauscher werden durch Filtration über ein Polyacrylnitrilgewebe mit 50 µm Porengröße entfernt. Es wird eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von ca. 1,2 Gew.-% erhalten, die gebrauchsfertig ist.

[0036] Die Dispersion ließ sich leicht durch einen 0,45 µm Filter filtrieren. Die filtrierte Dispersion wurde zur Herstellung elektrolumineszierender Anzeigen eingesetzt.

25 Beispiel 2

Herstellung der 3,4-Polyethylendioxythiophen/Polystyrolsulfonat-Dispersion, PEDT/PSS 1:8

30 [0037] 20 g freie Polystyrolsulfonsäure (Mn ca. 40.000), 6,7 g Kaliumperoxodisulfat und 50 mg Eisen(III)-sulfat werden unter Rühren in 2000 ml Wasser vorgelegt. Unter Rühren werden 2,5 g 3,4-Ethylendioxythiophen zugegeben. Die Dispersion wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 100 g Anionenaustauscher Lewatit® MP 62 (Bayer AG) und 100 g Kationenaustauscher Lewatit® S 100 (Bayer AG), beide wasserfeucht, zugegeben und 8 Stunden gerührt.

35 [0038] Die Ionenaustauscher werden durch Filtration über ein Polyacrylnitrilgewebe mit 50 µm Porengröße entfernt. Es wird eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von ca. 1,1 Gew.-% erhalten, die gebrauchsfertig ist.

[0039] Die Dispersion konnte leicht durch ein 0,22 µm Filter filtriert werden. Die filtrierte Dispersion wurde zur Herstellung elektrolumineszierender Anzeigen eingesetzt.

Anwendungsbeispiele

40

Vergleichsbeispiel 1

[0040] Beim erfindungsgemäßen Aufbau einer organischen Leuchtdiode (OLED) wird folgendermaßen vorgegangen:

45 1. Reinigung des ITO-Substrats

50 [0041] ITO-beschichtetes Glas (Merck Balzers AG, Part.No.253 674 XO) wird in 50 mm x 50 mm-große Stücke (Substrate) geschnitten. Die Substrate werden anschließend in 3 %iger wässriger Mukasol-Lösungen im Ultraschallbad 15 min lang gereinigt. Danach werden die Substrate mit destilliertem Wasser gespült und in einer Zentrifuge trocken geschleudert. Dieser Spül- und Trockenvorgang wird 10 mal wiederholt.

2. Aufbringen der Baytron P -Schicht auf das ITO

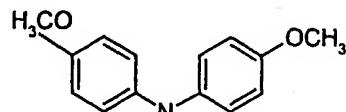
55 [0042] Das Substrat wird auf eine Lackseleuder gelegt und etwa 10 ml der 1,3 %igen Polyethylendioxythiophen/Polystyrolsulfonsäure-Lösung (Baytron P) werden auf der ITO-beschichteten Seite des Substrats verteilt. Anschließend wird die überstehende Lösung durch Rotation des Tellers bei 500 U/min über den Zeitraum von 3 min abgeschleudert. Danach wird das so beschichtete Substrat 5 min lang bei 110°C auf einer Heizplatte getrocknet. Die Schichtdicke beträgt 60 nm (Tencor, Alphastep 200) ist allerdings inhomogen und enthält Stippen.

3. Aufbringen der lochleitenden Schicht

[0043] 5 ml einer 1,5 %igen Dichlorethanlösung aus 1 Gew.-Teil Polyvinylcarbazol (BASE® Luvican) und 2 Gew.-Teilen Amin A (Formel III) werden filtriert (Millipore® HV, 0,45 µm) und auf der getrockneten Baytron P Schicht verteilt.

5 Anschließend wird die überstehende Lösung durch Rotation des Tellers bei 800 U/min 60 sec lang abgeschleudert. Danach wird das so beschichtete Substrat 5 min lang bei 110°C auf einer Heizplatte getrocknet. Die Gesamtschichtdicke beträgt 150 nm.

10

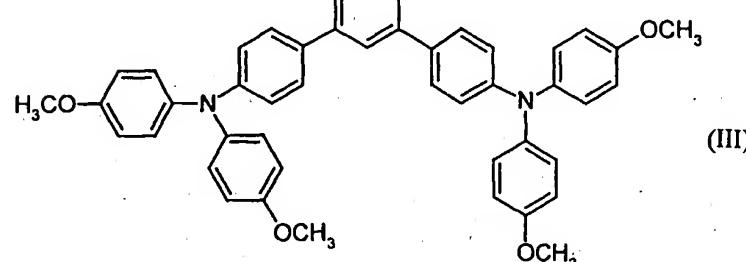


15

20

25

30



35

4. Aufdampfen der lichtemittierenden/elektroneninjizierenden Schicht

[0044] Auf die so hergestellten zwei organischen Schichten wird eine dritte organische Schicht, nämlich die erfindungsgemäße Substanz Aluminium-trishydroxychinolat, thermisch gedampft. Dies wird in einer Aufdampfanlage (Leybold, Univex350) durchgeführt. Der Druck in der Aufdampfanlage beträgt während des Aufdampfens 10^{-3} Pa und die Aufdampfrate beträgt 2 Å/sec. Die Gesamtschichtdicke der 3 organischen Schichten beträgt 200 nm.

5. Aufdampfen der Metallkathode

45 [0045] Auf das organische Schichtsystem wird eine Metallelektrode gedampft. Dazu wird das Substrat mit dem organischen Schichtsystem nach unten auf eine Lochmaske (Lochdurchmesser 5 mm) gelegt. Aus zwei Aufdampfschiffchen werden bei einem Druck von 10^{-3} Pa parallel die Elemente Mg und Ag verdampft. Die Aufdampfraten betragen für Mg: 28 Å/sec und für Ag: 2 Å/sec. Die Dicke der aufgedampften Metallkontakte beträgt 500 nm.

[0046] Die beiden Elektroden der organischen LED werden über elektrische Zuführungen mit einer Spannungsquelle verbunden. Der positive Pol ist mit der ITO-Elektrode, der negative Pol ist mit der MgAg-Elektrode verbunden.

50 [0047] Beim Anlegen einer Spannung kommt es zu Kurzschlägen, so daß sich kein zeitlich stabiler Stromfluß und keine zeitlich stabile Elektrolumineszenz einstellt.

Vergleichsbeispiel 2

55

[0048] Vorgehen beim erfindungsgemäßen Aufbau einer OLED wie in Beispiel 1, mit dem Unterschied, daß anstelle von Baytron P, eine unfiltrierte Polyethylenedioxythiophendispersion aus Beispiel 2 aufgeschleudert wird. Dazu wird folgendermaßen vorgegangen:

[0049] Das Substrat wird auf eine Lackschleuder gelegt und ca. 10 ml der Polyethylendioxythiophen/Polysulphonsäure-Lösung werden auf der ITO-beschichteten Seite des Substrats verteilt. Anschließend wird die überstehende Lösung durch Rotation des Tellers bei 500 U/min über den Zeitraum von 3 min abgeschleudert. Danach wird das so beschichtete Substrat 5 min lang bei 110°C auf einer Heizplatte getrocknet. Die Schichtdicke beträgt 60 nm (Tencor, Alphastep 200) ist allerdings inhomogen und enthält Stippen.

[0050] Beim Anlegen einer Spannung kommt es zu Kurzschläßen, so daß sich kein zeitlich stabiler Stromfluss und keine zeitlich stabile Elektrolumineszenz einstellt.

Anwendungsbeispiel 1

[0051] Vorgehen beim erfindungsgemäßen Aufbau einer OLED wie in Beispiel 1, mit dem Unterschied, daß eine durch ein 0,45 µm Filter filtrierte Lösung aus Beispiel 1 aufgeschleudert wird. Dazu wird folgendermaßen vorgegangen:

[0052] Das Substrat wird eine Lackschleuder gelegt und die filtrierte Lösung aus Beispiel 1 wird auf der ITO-beschichteten Seite des Substrats verteilt. Anschließend wird die überstehende Lösung durch Rotation des Tellers bei 500 U/min über den Zeitraum von 3 min abgeschleudert. Danach wird das so beschichtete Substrat 5 min lang bei 110°C auf einer Heizplatte getrocknet. Die Schichtdicke beträgt 60 nm (Tencor, Alphastep 200) ist homogen und enthält keine Stippen.

[0053] Bereits ab einer Spannung von 3 Volt läßt sich mit einer Photodiode (EG&G C30809E) Elektrolumineszenz nachweisen. Bei einer Spannung von 10 Volt fließt ein zeitlich stabiler Flächenstrom von 100 mA/cm² und die zeitlich stabile Elektrolumineszenz-Intensität beträgt 2500 cd/m². Die Farbe der Elektrolumineszenz ist grünblau.

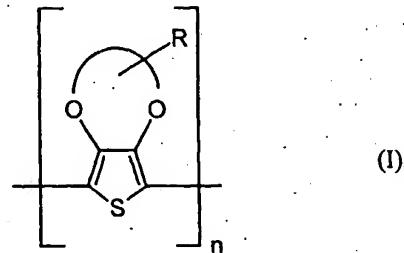
Patentansprüche

1. Elektrolumineszierende Anordnung, die als lochinjizierende Schicht einen polymeren organischen Leiter enthält, der entweder aus Lösung aufgebracht worden ist oder aus einer Dispersion aufgebracht worden ist, in der die Teilchen eine Größe unterhalb von 1 µm aufweisen.
2. Elektrolumineszierende Anordnung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die lochinjizierende Schicht aus Dispersion aufgebracht worden ist und die Teilchen der Dispersion eine Größe unterhalb von <0,25 µm aufweisen.
3. Elektrolumineszierende Anordnung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als lochinjizierende Schicht ein polymerer organischer Leiter aus gegebenenfalls substituierten neutralen oder kationischen 3,4-Polyalkylenoxy-thiophenen der Formel I

35

40

45



in der

50 n für eine ganze Zahl von 5 bis 100 und

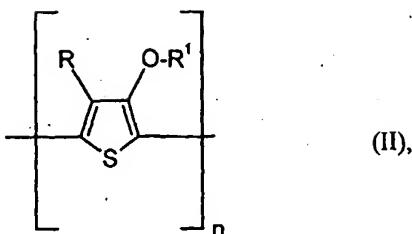
R für H, einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen, -CH₂-OH oder einen Arylrest mit 6 - 14 C-Atomen

55 steht, enthalten ist.

4. Elektrolumineszierende Anordnung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als lochinjizierende Schicht ein polymerer organischer Leiter aus gegebenenfalls substituierten neutralen oder kationischen Polyalkylenoxythiophenen

nen der Formel II

5



10

15 in der

n für eine ganze Zahl von 5 bis 100,

R für H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen,

20 R' für $-(CH_2)_m-SO_3M$ mit M=Li, Na, K, Rb, Cs, NH₄, H und

m für eine ganze Zahl von 1 bis 12

25 steht, enthalten ist.

5. Elektrolumineszierende Anordnung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Oberflächenwiderstand einer 75 nm dicken lochinjizierenden Schicht $>10^5 \Omega/\square$ beträgt.30 6. Elektrolumineszierende Anordnung, dadurch gekennzeichnet, daß die Leitfähigkeit der lochinjizierenden Schicht $<2 \text{ S/cm}$ beträgt.

35 7. Elektrolumineszierende Anordnung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der lochinjizierenden Schicht auf weniger als 0,4 Gewichtsteile des leitfähigen Polythiophens der Formel I ein Gewichtsteil Polyanion enthalten ist.

40

45

50

55

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 991 303 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
26.04.2000 Patentblatt 2000/17

(51) Int. Cl.⁷: H05B 33/00, H05B 33/26,
C08G 61/12, C08G 61/02,
H01B 1/12, H05B 33/14

(43) Veröffentlichungstag A2:
05.04.2000 Patentblatt 2000/14

(21) Anmeldenummer: 99116791.7

(22) Anmeldetag: 31.08.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 12.09.1998 DE 19841803

(71) Anmelder:
Bayer Aktiengesellschaft
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
• Jonas, Friedrich, Dr.
52066 Aachen (DE)
• Wehrmann, Rolf, Dr.
47800 Krefeld (DE)
• Elschner, Andreas, Dr.
45479 Mülheim (DE)
• Heuer, Helmut-Werner, Dr.
47829 Krefeld (DE)

(54) Hilfsschichten für elektrolumineszierende Anordnungen

(57) Elektrolumineszierende Anordnung, die als lochinjizierende Schicht einen polymeren organischen Leiter enthält, der entweder aus Lösung aufgebracht worden ist oder aus einer Dispersion aufgebracht worden ist, in der die Teilchen eine Größe unterhalb von 1 µm, aufweisen.

EP 0 991 303 A3



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	Synthetic Metals, 87, 171(1997). XP002127849 * Seite 171, Spalte 2, Absätze 2,3 * * Seite 172, Spalte 1, Absatz 1 * * Seite 173, Spalte 2, Absatz 2 * ---	1-3,5-7	H05B33/00 H05B33/26 C08G61/12 C08G61/02 H01B1/12 H05B33/14
X	Advanced Materials, 7, 788(1995). XP000520462 * Seite 788, Spalte 1, Absatz 3 * * Seite 788, Spalte 2, Absatz 2 * * Seite 789, Spalte 1, Absatz 1 * * Seite 789, Spalte 2, Absatz 4 * ---	1,5,6	
X	Nature, 357, 477(1992). XP002127850 * Seite 477, Spalte 1 * * Seite 477, Spalte 2, Absätze 4,5 * * Seite 479, Spalte 1, Absätze 1,2 * ---	1,5,6	
X	Synthetic Metals, 82, 221(1996). XP002127851 * Seite 221, Spalte 2, Absatz 3 * * Seite 222, Spalte 2, Absatz 2 * ---	1,5-7	
X	EP 0 686 662 A (BAYER AG) 13. Dezember 1995 (1995-12-13) * Seite 3, Zeile 4; Anspruch 1 * * Seite 3, Zeile 52 - Zeile 57 * * Seite 4, Absatz 2; Beispiel 1 * ---	1,3,5,6	H05B C08G H01B
X	DE 196 27 071 A (BAYER AG) 8. Januar 1998 (1998-01-08) * Spalte 2, Zeile 46; Ansprüche 1-3 * ---	1,3,5,6	
X	US 5 719 467 A (HEWLETT-PACKARD COMP.) 17. Februar 1998 (1998-02-17) * Spalte 3, Zeile 39,40,48-50 * * Spalte 4, Zeile 44; Beispiele 2,3,6,9 * -----	1,5,6	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
MÜNCHEN	17. Januar 2000	Lauteschlaeger, S.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtchriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument S : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 6791

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

17-01-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 686662 A	13-12-1995	DE 19507413 A CA 2148544 A JP 2916098 B JP 8048858 A US 5766515 A	09-11-1995 07-11-1995 05-07-1999 20-02-1996 16-06-1998
DE 19627071 A	08-01-1998	AU 3539697 A CA 2259563 A WO 9801909 A EP 0909464 A	02-02-1998 15-01-1998 15-01-1998 21-04-1999
US 5719467 A	17-02-1998	JP 9045479 A	14-02-1997

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

013075551

WPI Acc No: 2000-247423/200022

XRAM Acc No: C00-075001

XRPX Acc No: N00-185122

Organic electroluminescent device, i.e. light-emitting diode, has hole-injecting layer of polymeric organic conductor formed by coating from solution or from sub-micron dispersion

Patent Assignee: BAYER AG (FARB)

Inventor: ELSCHNER A; HEUER H; JONAS F; WEHRMANN R

Number of Countries: 027 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19841803	A1	20000316	DE 1041803	A	19980912	200022 B
EP 991303	A2	20000405	EP 99116791	A	19990831	200022
JP 2000091081	A	20000331	JP 99250175	A.	19990903	200027
KR 2000023089	A	20000425	KR 9938841	A	19990911	200107

Priority Applications (No Type Date): DE 1041803 A 19980912

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	--------	----------	--------------

DE 19841803 A1 7 H05B-033/14

EP 991303 A2 G H05B-033/00

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT
LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

JP 2000091081 A 6 H05B-033/22

KR 2000023089 A H05B-033/02

Abstract (Basic): DE 19841803 A1

NOVELTY - An electroluminescent device in which the hole-injecting layer is a polymeric organic conductor which is applied by coating from a solution or from a dispersion with a particle size of less than 1 micron.

USE - As light emitting diodes.

ADVANTAGE - The use of solutions of polymeric organic conductors or of dispersions of these with a very small particle size, coupled with a special ratio between conductive polycation and non-conductive counter-ion or non-ionic binder, enables the production of electroluminescent devices with a considerably increased service life and an appreciably reduced frequency of short circuits between the two electrodes.

pp; 7 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Preferred Material: The layer is applied from a dispersion with a particle size of less than 0.25 microns. The conducting material in this layer is an optionally substituted neutral or cationic poly-(3,4-alkylenedioxythiophene) of formula (I) or polyalkoxythiophene of formula (II);

n=5-100;

R=(a) H, optionally substituted 1-20C alkyl, -CH2OH or 6-14C aryl (in I), or (b) H or 1-12C alkyl (in II);

R1=-(CH2)mSO3M;

m=1-12.

The hole injecting layer shows a surface resistance (for a thickness of 75 nm) of more than 105 ohms/sq. and a conductivity of less than 2 S/cm. Layers based on (I) also contain 1 part by weight (pt. wt.) of a polyanion to less than 0.4 pt. wt. (I).

Title Terms: ORGANIC; ELECTROLUMINESCENT; DEVICE; LIGHT; EMIT; DIODE; HOLE; INJECTION; LAYER; POLYMERISE; ORGANIC; CONDUCTOR; FORMING; COATING; SOLUTION; SUB; MICRON; DISPERSE

Derwent Class: A26; A85; G02; L03; U11; U12; X26

International Patent Class (Main): H05B-033/00; H05B-033/02; H05B-033/14; H05B-033/22

International Patent Class (Additional): C08G-061/02; C08G-061/12; C09D-005/24; C09K-011/06; H01B-001/12; H05B-033/10; H05B-033/26